

POST-COMBUSTION CATALYSTS

Patent number: WO9201505
Publication date: 1992-02-06
Inventor: MONCEAUX LAURENCE ANNIE (FR); COURTINE PIERRE EUGENE (FR); XIAN HUA (FR); SRI RAHAYU WURYANINGSIH (FR)
Applicant: SPECIALITES ET TECH EN TRAITEM (FR)
Classification:
- **international:** B01D53/94; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63; B01J23/656; B01J23/89; F02B3/06; B01D53/94; B01J23/00; B01J23/54; B01J23/89; F02B3/00; (IPC1-7): B01D53/36; B01J23/00
- **europen:** B01D53/94K2C; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63; B01J23/656B; B01J23/89G4
Application number: WO1991FR00609 19910724
Priority number(s): FR19900009502 19900725

Also published as:

 EP0540635 (A1)
 FR2665089 (A1)
 EP0540635 (B1)

Cited documents:

 EP0255625
 US4049583
 WO8905186
 EP0337730

BEST AVAILABLE COPY

[Report a data error here](#)

Abstract not available for WO9201505

Abstract of corresponding document: **FR2665089**

The invention relates to catalysts for the treatment of combustion gases. The catalysts include an active phase of the perovskite $\text{L}'\text{L}''\text{M}'\text{M}''\text{O}_3$ having the general formula: $\text{L}'\text{L}''\text{M}'\text{M}''\text{O}_3$, wherein L' is an element selected amongst lanthanides and rare earths, L'' is an element selected amongst Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb or Na; M' is a transition metal selected amongst Cr, Mn, Fe, Co, Ni or Cu; M'' is at least one metal selected amongst Pt, Ru, Pd, Rh; O_3 is a cationic lacuna; $0 < x < 0.5$, $0.85 < y < 1$, $0 < z < 0.08$, with $0.85 < y+z < 1$. The catalysts of the invention are particularly useful for purifying exhaust gas from diesel engines, particularly for the removal of soot.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑪ 公表特許公報 (A)

⑫ 特許出願公表
平5-509033

⑬ Int. CL' 23/64 104 A 8017-4C
B 01 J 23/64 104 A 8042-4D
B 01 D 53/36 2AB 8042-4D
104 A 8042-4D

⑭ 公表 平成5年(1993)12月16日
審査請求未請求
予備審査請求有 部門(区分) 2(1)

(全 8 頁)

⑮ 発明の名称 後燃焼用触媒

⑯ 特 願 平3-513200
⑰ 出 願 平3(1991)7月24日

⑮ 論証文提出日 平5(1993)1月22日

⑯ 国際出願 PCT/FR91/00609

⑰ 國際公開番号 WO92/01505

⑱ 國際公開日 平4(1992)2月6日

⑲ 优先権主張 ⑮ 1990年7月25日 ⑯ フランス(FR) ⑰ 90/09502

⑲ 発明者 モンソー, ローランス アニー フランス国、エフー-60750 ショアジー オウバツク、ルー ヴィ

クトル・ユーゴー 1695

⑲ 出願人 スペシャリテ・エ・テクニー フランス国、エフー-60240 フルーリー ラ ヌーヴイレット ジ
ク・ザン・トレイトマン・ド・
シユルフエース・エステーテー
エス

⑲ 代理人 弁理士 佐々木 宗治 外3名

⑲ 指定国 A T(広域特許), B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F R
(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), S
E(広域特許), U S

最終頁に続く

請求の範囲

1. 一般式

$$L_1, L_1' \text{ 1-}x M_y M_z \text{ 0-}1-y-z O_2 \quad (1)$$

を有し、ここに

L_1 はランタニードと錫土系から選択した元素を示し、
 L_1' は Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb および
Hf から選択した元素を示し、

M は Cr, Mn, Fe, Co, Ni および Cu から選
択された遷移金属を示し、

M' は P, Li, Rb, Pb, Rb から選択された少なくとも一種の金属を示し、

O はカチオンラクナ (cation lacuna) を示し、

$0 < x < 0.5, 0.85 < y \leq 1, 0 < z < 0.08, 0.85 < x + z < 1$ であるペロブスカイト型の活性相を有する固溶ガスの燃焼用の触媒。

2. L_1 は L_1 、Y, Nd, Pr を示し、 L_1' は Sr を示し、 M が Mn または Co を示すことを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

3. L_1 が L_1 を示すことを特徴とする請求項 2 記載の触媒。

4. これらが押しだし成形によるものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の任意 1 項記載の触媒。

5. これらが支持体上に載着されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の任意 1 項記載の触媒。

6. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであ

ることを特徴とする請求項 5 記載の触媒。

7. M' が少なくとも P または Pb を示すことを特徴とする請求項 1 または 6 記載の触媒。

8. M' が少なくとも Rb または Rb および Rb を示すことを特徴とする請求項 1 または 7 記載の触媒。

9. $0 < x \leq 0.1, y + z < 1$ または $0.85 < y < 1$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 の任意 1 項記載の触媒。

10. ディーゼル燃焼からの煙を含む廃燃ガスの燃焼用であって特に次の式を有する触媒：

$$La_{0.1} Sr_{0.3} Nd_{0.6} Pb_{0.001} O_2$$

$$La_{0.1} Sr_{0.2} Nd_{0.8} Pb_{0.001} O_2$$

$$La_{0.1} Sr_{0.2} Nd_{0.8} Pb_{0.01} O_2$$

を使用する請求項 1 乃至 8 の任意 1 項記載の触媒の使用。

11. ガソリン酸化燃焼ガスの燃焼用であって特に次の式を有する触媒：

$$La_{0.1} Sr_{0.2} Nd_{0.6} Pt_{0.001} O_2$$

$$La_{0.1} Sr_{0.2} Nd_{0.6} Pb_{0.001} O_2$$

$$La_{0.1} Sr_{0.2} Nd_{0.6} Pt_{0.001} Pb_{0.001} O_2$$

$$La_{0.1} Sr_{0.2} Nd_{0.8} Pt_{0.001} O_2$$

$$La_{0.1} Sr_{0.2} Nd_{0.8} Pb_{0.001} Pt_{0.001} O_2$$

を使用する請求項 1 乃至 10 の任意 1 項記載の触媒の利用。

12. 石油燃焼ボイラーからの燃焼ガスの燃焼に請求項

後燃焼用触媒

【技術分野】

本発明は燃焼ガスの後燃焼用の触媒に関する

【背景技術】

燃焼ガスを浄化するに使用する触媒は2種のカテゴリーに分類可能である。即ち、

1) 一般化炭素を二酸化炭素にまた炭化水素を二酸化炭素と水蒸気へ転換する金属化触媒、

2) 一般化炭素と炭化水素を酸化し窒素の酸化物を直接に還元する3元触媒。

熱気ガスを処理するに従来から使用されている触媒は大比重困難を有しコードエライトハニカム(cordierite honeycomb)を用いている安定化アルミナ層上にできるだけ細かく重金属が分散された形のものである。これらの触媒は新しい時は良好な特性を示すが、重金属のシングラーリングとアルミニナの酸化の為に時間と共に劣化する。

固体が形成され、または金属が粒子の内層または外層に分散し、または酸素のモードに応じて粒子の中心部から周辺部に向けて一つの金属の表面均配が生じる。これらの現象は工業的生産では制御困難である。

これらの全ての現象は比表面積と活性度のは少をもたらす。更に、このタイプの触媒は無効できない量の高価

1乃至9の任項1項記載の触媒の使用。

13. ゾルーゲル法を使用し、所要の化学当量の場合でのし、L' およびMの酸化物とM'の酸化物の合計から出発することを特徴とする請求項1乃至10の任項1項記載の触媒を製造する方法。

14. L、L' およびMの前段階はくえん酸の水溶液に溶解しこれに重金属M'の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶液を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

15. L、L' およびMの前段階はくえん酸のエチレングリコール溶液中に溶解され、これに1またはそれ以上の重金属M'の先駆物質が添加され、硝酸分と有機化合物分とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成され、粉砕して次に600℃で焼成されることを特徴とする請求項13記載の方法。

な重金属を含んでいる。

本発明の目的はこれらの欠点を是正することにある。本発明の目的は後燃焼用触媒の1種を提供するものである。

本発明の別の目的はディーゼル機関の燃焼ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の別の目的はガソリン機関の燃焼ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の最後の目的は本発明による触媒の製造方法である。

【発明の開示】

本発明は下記に記載の一般式を有するペロブスカイト(perovskite)型の活性相を有する燃焼ガス処理用の触媒に関する：



ここに、

Lはランタニードと隕土層から選択した元素を示し、L'はSr、Ca、Ba、Ce、K、Ba、RbおよびNdから選択した元素を示し、

MはCr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt、Ru、Pd、Rbから選択された少なくとも1種の金属を示し、

Oはカチオンラクナ(cation lacuna)を示し、

0 < x < 0.5、0.85 < y < 1、0 < z < 0.0

B、0.85 < x + z < 1、である。

本発明の触媒としては、しは好ましくはL'、Y、Nd、およびPtから選択された元素を示す。

好ましくは、L'はSr、L'はNdまたはNd、またMはM'またはCuが有利である。

本発明による触媒は各種の発生層からの燃焼ガスの処理に使用可能である。例えば、これらは石油燃焼ボイラーや内燃機関からの燃焼ガスの処理に使用できる。

式(1)を有する本発明の触媒はディーゼル機関からの燃焼ガスの净化に特に有用で、また特に他の触媒に有効である。重量分析および示差熱分析で得られた曲線は、他の場合、DTA曲線のみが成功的な信号を作ったがこれは建設が不完全で効果的であることを示しているが、一方はと触媒との接触の場合には、大抵触媒の唯一信号を示し、非常に良好な結果を証明し、証って良いのない触媒効果を示す。本発明の触媒の使用は更に他の点火温度と点火温度と燃焼温度の差とを目だて縮少させる。

本発明の触媒は、これらのガスが内燃機関の燃焼ガスプロペー、または他の装置による燃焼の酸化物を有するガス(酸化炭素、炭化水素または重炭酸化物)であったとしても、ガス処理に対して効果的である。

この場合少なくとも1種の重金属とかチオニラクナとを同時に有する触媒の使用が有利である。この形式の触媒は式(1)を有するが、ここで0 < x < 0.01であ

り0.85<γ<1.1である。

カチオンラクナの存在は表面に強く結合した酸素原子をもたらし、從って結晶表面の酸化程度と次に還元をもたらし、ガスの酸化および還元に必要な場合これを容易に容易にする。

本発明の触媒は、白金率の供給ガスのような電子還元性の表面においても効的に安定である。

マンガンまたはコバルトの白金による少量の酸化は表面による中毒の防止を可能として、COと炭化水素の酸化に関する触媒活性を増加する。白金は支持されていてPt⁴⁺の形のマトリックス中に包囲され、採用した型活性の為に一様である。從って、表面性の酸化物に酸化することまたはアルミナに支持されている金属の場合のようなシンクリングによる活性度の減少と言ふような度はない。

マンガンまたはコバルトのルテニウムによる酸化は3元触媒を作るが、これはCOと炭化水素と共に表面の酸化物を除去する。ペロブスカイトマトリックスの中において白金と同様にルテニウムは選択性の酸化物の形では失われない。

ペロブスカイト活性用は多種の方法で合成可能である。ソルーゲル合成が特に選択される。

最初の方法では滑石粉、アルカリ土類および贵金属を多く選択金属は酸化物の形で所要の組合で（化学当量でもううでなくとも）導入し次にくえん酸の水溶液中に生

特許平5-509033 (3)

ましながら混合して溶解する。贵金属（PtとRu）はヘキサクロロ白金酸または塩化ルテニウムの形で導入する。この溶液の回転電動機中の真空中での70°Cでの蒸発によってゲルの形成が生じる。ゲルは次に450°Cで焼成するが、酸化物の形成が熱い表面性であるために温度は適切な過熱を防止する為にゆっくりと上昇（5°C/h）させる。得られた固体生成物は次に粗砕して良好な結晶成長を行わせ蒸留有機物質を除去するために6時間600°Cで再加熱する。

第2の方法では、滑石粉、アルカリ土類および贵金属を多く選択金属は酸化物の形で所要の組合で（化学当量でもううでなくとも）エチレングリコールに溶解したくえん酸溶液中に導入する。贵金属はヘキサクロロ白金酸および塩化ルテニウムの形で導入する。酸化した後、酸化物は250°C程度の温度に還熱して大部分の酸化物と有機化合物とを除去する。得られた固体生成物を最初450°Cに次に600°Cに6時間加熱する。

第2の焼成の温度は両方法においてクリティカルである。600°Cよりも低いと所要の表面が形成されない。600°Cよりも高いと、若干のシンクリングが生じて表面層が減少して触媒の特性の低下をもたらす。

これらの方法の使用は、酸化物または酸化物複合物の方法に比較して高い比表面積を有することを可能とする。触媒は押し出した形またはコーグエライトのような粗大物で作られたハニカムの上に支持させて使用できる。

20乃至30μmの程度の厚さの高度に一様な沈着をするインプレグキーション法は活性物の合成の最も一般的な方法においてプラネットリーラインダーーで12時間のためによってスラッジを形成することとなる。支持体は次に酸溶液中に浸して次に水分を除去する。圧縮空気流によって過剰の溶液を除去する。インプレグキートした支持体は600°Cの程度の温度で焼成する。最終的な触媒は、各化合物をインプレグキーション設備を必要とするアルミナ上へ沈着させた贵金属から成る触媒の場合とは相違して1回のインプレグキーション工程で得られる。

本発明は、触媒が贵金属を非常に強かに有するまたは全くなしであることで区別されるがこれは白金率の結晶および贵金属の活性に因縁して非常に有利である。

【実施例】

本発明を以下の例示を利用して更に詳細に説明する。例1乃至例3はガソリン燃焼供給ガスへの本発明による触媒の効果を示す。試験は以下の条件の下を行った。

触媒は直径2mm、長さ2mmの押出しの形であり、ガスは次の組成、H₂O=10%

CO₂=13%

CO=1.25%

C₃H₈=400ppm

NO=2000ppm

O₂=0.75%

N₂=74.76%を有し、
VVE=100000hr⁻¹

例1

本例は次の組成を有する酸化触媒の特性を示す：

L=0.1 Sr_{0.2} Mn_{0.1} Pt_{0.1-y-z} O₃

この触媒は上述の第2の方法を使用して準備した。Lはガス中に存在するCOと炭化水素（BC）を矢印0.0%および9.8%を実験するに必要とする温度の組を示す。比較の為に球状アルミナ上への白金（質量で0.3%）で構成される触媒の特性も示す。

表1

触媒

1	Pt/Al ₂ O ₃
2	La 0.1 Sr _{0.2} Mn _{0.1}
3	La 0.1 Sr _{0.2} Mn _{0.1} Pt 0.1 O ₃
4	La 0.1 Sr _{0.2} Mn _{0.1} Pt 0.098
5	La 0.1 Sr _{0.2} Mn _{0.1} Pt 0.008

（表1結果）

	C _{CO50%}	C _{CO98%}	C _{BC50%}	C _{BC98%}
1	888°C	>888°C	888°C	468°C
2	400°C	>888°C	888°C	400°C
3	888°C	>888°C	888°C	408°C
4	888°C	468°C	888°C	371°C
5	888°C	371°C	888°C	381°C

これらの結果は、良好な結果がカチオンラクナとマンガンを部分的に置換した重金属を同時に有する活性剤によって得られることを示している。

図2

この例は3方向触媒を作る際にNO_xの還元に関してM陽イオン置換ラクナに付属するルテニウムの作用と白金またはパラジウムに付属するルテニウムとラクナの作用を示す。

表2は比較した触媒の成分を示す。

表2

触媒	成分
1 La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	
2 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.1} O ₃	
3 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Φ _{0.1} O ₃	
4 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Φ _{0.09} O ₃	
5 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pt _{0.008} Φ _{0.082} O ₃	
6 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pd _{0.01} Φ _{0.082} O ₃	
7 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.008} Pt _{0.008} Φ _{0.084} O ₃	

表3はこの各種の触媒で得られた結果を始めたものであります。

特許平5-509033 (4)

触媒	C CO91%	C HC88%	C NO80%
3	>880°C	600°C	-
4	500°C	418°C	411°C
7	>850°C	601°C	529°C
8	480°C	400°C	359°C
9	388°C	380°C	388°C
10	378°C	259°C	348°C
11	470°C	410°C	385°C

マトリックス中へのルテニウムの導入がNO_xの減少をもたらし、ルテニウムと白金とカチオンラクナまたはルテニウムとパラジウムまたはロジウムと白金およびカチオンラクナの四重置換は3方向触媒を用ることを可能とすることが明らかである。

触媒7と9との結果は白金グループのサイトBにあるカチオンラクナに付属する白金グループからの金属の過少量を含む触媒はラクナを含まないものよりも良好な特性を示すことを示している。

図3

この例は若干の触媒に対するスタート温度を示す。

表4

触媒
a Pt/Al ₂ O ₃
b La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.008} Φ _{0.092} O ₃
c La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.008} Φ _{0.082} O ₃
d La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.99} Pt _{0.01} O ₃
e La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.99} Pt _{0.01} O ₃
f La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pt _{0.008} Φ _{0.082} O ₃
g La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pt _{0.008} Φ _{0.082} O ₃
h La _{0.05} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pd _{0.01} Φ _{0.08} O ₃
i La _{0.05} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pd _{0.01} Φ _{0.08} O ₃
j La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.008} Rh _{0.008} Φ _{0.084} O ₃
k La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.99} Pt _{0.001} Rh _{0.0001} O ₃

* 1900°Cで空気中で5時間熱処理させた触媒
(表の統合)

CO	HC	NO
a 200°C	200°C	-
b 150°C	150°C	-
c 150°C	200°C	-
d 183°C	183°C	-
e 312°C	232°C	-
f 150°C	150°C	-
g 160°C	200°C	-
h 140°C	135°C	-
i 150°C	170°C	-
j 130°C	230°C	230°C
k 180°C	210°C	200°C

スタート温度は、触媒が熱的活性化の実行の有無に關係なしに支持された重金属型の触媒に比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと炭化水素の酸化反応のスタート温度に関する最も良い結果は重金属とカチオンラクナの両者を含む触媒について得られる。

図4：触媒の結果

測定は7-0重量%のカーボンプラッタと1.5%のガスオイルと1.5%のエンジンオイルを含む合成油で行った。はのそのおよび試験のための触媒と空気で混合した油(油/触媒の比は1.5重量%)に関する示差熱分析(DTA)を実施した。得られた曲線の解析によって2種の端的ピークがあることが判明した。

下表は第1回および第2端的ピークの頂点に先々対応する温度T₁とT₂および端的の終点温度T₃を示す。

触媒なし	T ₁	T ₂	T ₃
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	373	488	580
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.01} O ₃	373	480	580

表は重金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラクナを含んでいる時は更に活性的になることを示している。

特許平5-509033(5)

を有する触媒がルテニウムまたは白金で置換したものよりも活性度が強いことを示している。

図5

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	850	870	730
La _{0.1} Sr _{0.12} Nb _{0.008} Pd _{0.001} O ₃ 900°C	820	660	880
La _{0.1} Sr _{0.12} Nb _{0.008} Pd _{0.001} O ₃ 800°C	780	450	570
La _{0.1} Sr _{0.12} Nb _{0.9} Pd _{0.008} Φ _{0.012} O ₃ 900°C	800	520	870
La _{0.1} Sr _{0.12} Nb _{0.9} Pd _{0.008} Φ _{1.012} O ₃ 800°C	780	460	880

ラジウム付の触媒は触媒かな贵金属、好ましくは2%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまた600°Cで焼成した触媒が900°Cで焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

図6

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	850	870	730
La _{0.1} Sr _{0.12} Nb _{0.008} Pd _{0.001} O ₃	800	650	470
La _{0.08} Sr _{0.1} Nb _{0.1} Ru _{0.1} O ₃	800	490	810
La _{0.1} Sr _{0.2} Nb _{0.110} Pt _{0.001} O ₃	800	480	880

この結果はサイトBの金属原子に置換したパラジウム

要 約 書

本発明は燃焼ガスの処理用の触媒に関する。この触媒は一般式 $L_x L'_{1-x} M_y M'_{1-y} O_{1-z} O_3$ を有するペロブスカイト型の活性相を有し、ここで L はランタニードと褐土膜から選定された元素であり、 L' は Sr、Ca、Ba、Co、K、Bi、Rb または Nb から選定された元素であり、M は Cr、Mn、Fe、Co、Ni または Cu から選定された遷移金属であり、M' は Pt、Ru、Pd、Rh から選定された少なくとも 1 種の金属であり、Φ はカチオンラクナ (cation lacuna) であり、 $0 \leq 1-x < 0.5$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 0.08$ で $0.8 < y+z \leq 1$ である。本発明の触媒は特にこの除去に関してディーゼル燃焼からの燃焼ガスの净化に特に有用である。

補正書の認証文提出書 (特許法第184条の8)

平成 5年 1月22日

特許庁長官設

1. 特許出願の表示

PCT/FR91/00609

2. 発明の名称

後燃焼用触媒

3. 特許出願人

名 称 スペシャリティ・エ・テクニータ・サン・トレイトマン・ド・シェルフュース・エステーテーエス

4. 代理人

住 所 東京都渋谷区虎ノ門一丁目19番10号

第6セントラルビル

電話 東京(03)3580-1826 (代表)

氏 名弁理士(6127)佐々木 康治



5. 補正書の提出年月日 1992年 4月 3日
および1992年10月21日

6. 附付書類の目録

(1) 補正書の認証文

1通

特許平5-509033 (6)

図5

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	350	470	730
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.008} Pd _{0.001} O ₂ 800°C	325	460	680
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.008} Pd _{0.001} O ₂ 800°C	280	450	675
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.008} O _{0.092} O ₂ 800°C	300	520	675
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.008} O _{0.092} O ₂ 800°C	290	490	680

ラチュナ付きの触媒は極端な贵金属、軽めしくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまだ600°Cで焼成した触媒が900°Cで焼成したそれよりも良好な活性を有することを示している。

図6

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	350	470	730
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.008} Pd _{0.001} O ₂	280	460	675
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.008} O _{0.092} O ₂	300	480	610
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.008} Pd _{0.001} O ₂	280	450	680

この結果はサイトBの金属原子に被覆したパラジウム

図本の周囲

1. 一般式

$$L, L' [1-x] M, M' [z] \oplus [1-y-z] O_2 \quad (1)$$

を示し、ここに、

Lはランタニードと青土鉱から選択した元素を示し、
L'はSr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, RbおよびNaから選択した元素を示し。

MはCr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuから選択された少なくとも1種の金属を示し。

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し。

0 ≤ 1-x < 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, 0.85 < y+z < 1であるペロブスカイト型の活性相を有する触媒ガスの處理用の触媒。

2. 一般式

$$L, L' [1-x] M, M' [z] O_2 \quad (1')$$

を示し、ここに、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し。

0 ≤ 1-x ≤ 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, y+z = 1であるペロブスカイト型の活性相を有する触媒ガスの處理用の触媒。

3. LはL, Y, Nd, Prを示し、L'はSrを示し、MがM'またはCoを示すことを特徴とする請求項

記載の触媒。

4. LがL'を示すことを特徴とする請求項3記載の触媒。

5. これらが示し出しう形によるものであることを特徴とする請求項1乃至4の任1項記載の触媒。

6. これらが支持体上に被覆されていることを特徴とする請求項1乃至4の任1項記載の触媒。

7. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであることを特徴とする請求項6記載の触媒。

8. M'が少なくともPtまたはPdを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任1項記載の触媒。

9. M'が少なくともRhまたはRbを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任1項記載の触媒。

10. 0 < z ≤ 0.01, y+z < 1, また, 0.85 < y+z < 1であることを特徴とする請求項1または3乃至9の任1項記載の触媒。

11. ディーゼル機関からの油を含む燃焼ガスの處理用であって特に次の式を有する触媒：

$$\begin{aligned} &La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.008} Pd_{0.001} O_2 \\ &La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.008} Pd_{0.001} O_2 \oplus 0.092 O_2 \\ &La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.01} \oplus 0.08 O_2 \end{aligned}$$

を使用する請求項1乃至10の任1項記載の触媒の使用。

12. ガソリン機関排気ガスの處理用であって特に次の式を有する触媒：

特表平5-509033 (7)

Lao_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Pt_{0.001} O₃
 Lao_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Rh_{0.001} O₃
 Lao_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Pb_{0.001} Pb_{0.001} O₃
 Lao_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.99}Pt_{0.01} O₃
 Lao_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.99}Pt_{0.001} Rh_{0.001} O₃

を使用する日本語1乃至10の任事1項記載の結果の
使用。

13. 石油精练パイラーからの燃焼ガスの燃焼に要求する
1月と10月の任务1項目の燃焼の使用。

14. ゾル-ゲル性を使用し、所要の化学当量の割合で
L, L' および M の酸素はおよび M' の先駆物質の溶液
から出現することを特徴とする請求項1乃至10の任
1項記載の触媒を製造する方法。

15. し、し' およびMの硝酸塩はくえん酸の水溶液に溶解しこれに重金属M' の 1 またはそれ以上の量を添加し、得られた溶液を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた試品を粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする銀水銀14記載の方法。

16. L, L' および M の網膜塗はエチレングリコール中へのくえん酸の固定に溶解され、これに 1 またはそれ以上の重金属の先駆物質が加えられ、網膜塗と有機化合物とは 250°C での熱処理によって結合され、得られた製品は 450°C で焼成し、粉砕して次に 600°C で焼成することを反復とする加熱法 14 回の方法。

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTERS OR SUBJECT MATTER WHICH IS NOT SUBJECT TO THE INVENTION		International Application No. PCT/EP93/00002	
Assignee - International Patent Information System (IPI) or International Classification Report		Date of filing of International Application	
IPI: EUDI 83/32; EUDI 22/00		20 October 1993 (10.10.93)	
II. DESIGNATED STATES		International Application Number / International Classification	
Classification Report / International Classification		International Application Number / International Classification	
EUDI - EUDI - EUDI -		EUDI - EUDI - EUDI -	
International Patent Office and European Patent Office in the form of the two documents are deposited in the Paris Office			
III. INVENTIVE CONCEPTS OR INVENTIONS*			
Abstract 1: <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
A	17. A. GÖTTSCHE (HELSINKI POLYTECHNIC UNIVERSITY) 10 February 1989 and page 14, paragraph 2 - page 10, paragraph 1	1-1, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 14	
		1-11, 13, 14	
A	18. A. GÖTTSCHE (ALAN LAVIN) 10 September 1977 and the whole document	1-11, 13, 14	
		14	
A	19. A. GÖTTSCHE (AECI EINIGE BOEKEL) 15 June 1985 and		
A	20. A. GÖTTSCHE (GÖTTSCHE AND GÖTTSCHE) 16 October 1989		

IV. SUPPORT DOCUMENTS OF THIS APPLICATION*			
1. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
2. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
3. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
4. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
5. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
6. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
7. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
8. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
9. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
10. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
11. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
12. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
13. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
14. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
15. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
16. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
17. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
18. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
19. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
20. <i>Exhibit of evidence, with respect to the subject matter of the present invention</i> Reference to Class No. *			
V. CERTIFICATE FORM			
Date of the Actual Commencement of the International Search		Official Notice of the International Search Report	
20 October 1993 (10.10.93)		24 October 1993 (24.10.93)	
International Search Report		International Search Report	
European Patent Office		European Patent Office	

◎ 人物

FR 9100609
SA 0375

The names are to be submitted to the Executive Police Officer DPP or the Executive Police Officer in his or her name for those particular which are timely given for the purpose of information. 30/10/07

BEST AVAILABLE COPY

第1頁の続き

④Int.Cl.
B 01 J 23/84 試別記号 廷内整理番号
ZAB 8017-4C

④発明者 クルティエヌ, ピエール ユー フランス國、エフー-60200 コンピエーニュ、ル- シャルル・フ
ジエーヌ アル- 6

④発明者 ジアン, フア フランス國、エフー-60200 コンピエーニュ、スクワール シャル
ル・ガールニエ 3

④発明者 スリラハーヨ, ウーリアンジイ フランス國、エフー-60200 コンピエーニュ、スクオール カミー
ユ・エス・セーン 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.